

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 単一飽和脂肪酸型トリアシルグリセロールの多形現象と
それらの制御に関する物理化学的研究

広島大学大学院生物圏科学研究科
生物機能開発学 専攻
学生番号 D166062
氏 名 竹口 誠也

油脂の主要な構成成分であるトリアシルグリセロール(TAG)は結合する脂肪酸の鎖長, 位置, 不飽和度, 偶奇性により多様な性質を示す. 油脂が常温で液体の“油(oil)”, 常温で固体の“脂(fat)”に総称されるように, TAG は様々な融点をもつ. この性質を生かし, 産業界において油脂は食品, 化粧品, 医薬品等の原料として幅広く利用されており, 我々の生活に欠かせない重要な素材といえる.

常温で固体である油脂結晶はさまざまな物理的状态で油脂含有製品中に存在し, 機能を発揮している. しかし, 時間の経過や温度変化により, 油脂結晶の状態が変化する. それにより外観や機能が損なわれ, 製品の劣化を引き起こす. この油脂結晶の状態変化には, 油脂結晶の形態, 結晶多形および多形転移が密接に関わっている. これまで, 産業的に利用されるココアバターやパーム油などの天然油脂の結晶化挙動や多形現象について多くの研究がなされているが, 複雑な多成分混合系のため議論が困難であった. そのため, 天然油脂中の主要な TAG について基礎的な研究が多くなされてきた. 結合している脂肪酸の種類によって TAG を分類した場合, 飽和・不飽和脂肪酸混酸型 TAG, 飽和脂肪酸混酸型 TAG, 単一飽和脂肪酸型 TAG の順番に構造がシンプルになる. しかし, シンプルな構造を有する単一飽和脂肪酸型 TAG でさえも結晶化挙動や多形現象が全て明らかにはなっていない. 単一飽和脂肪酸型 TAG の挙動はその他の複雑な TAG を議論する基礎となるため, 明確にすることができれば様々な油脂含有製品へ応用されることが期待される.

また, 油脂加工技術の 1 つである分別においては, 固液分離前の結晶形態が分離効率に影響し, 分離効率を高める上で結晶形態をいかに制御するかが非常に重要である. その油脂の結晶形態には TAG の多形現象が密接に関わっている. また, 単一飽和脂肪酸型 TAG は, パーム油におけるトリパルミチン(PPP), パーム核油におけるトリラウリン(LLL)など, 分別の対象となる天然油脂に多く含まれている. これらの結晶多形や多形転移における結晶形態の変化を研究することは, より複雑な組成を持つ油脂の分別の最適化をはかる上で非常に重要である.

そこで, 本研究では, 単一飽和脂肪酸型 TAG をモデルとし, 異なる結晶化履歴により生じた β 型の結晶形態, 熱力学的安定性, 結晶化および試料全体が多形転移し終えるまでに要する時間を明らかにすることにより, 分離効率が高い結晶を得るために最適な結晶化履歴の解明を図るとともに, 脂肪酸鎖長の違いが与える影響について検証した. さらに, 異なる結晶化履歴により生じた β 型の物性の差異を検証した. また, 結晶化および多形転移における構造変化のその場観察によりその過程を考察した. 単一飽和脂肪酸型 TAG の結晶化および多形転移の挙動を示差走査熱量測定, X 線回折測定, 放射光 X 線回折測定, 偏光顕微鏡観察を用いて詳細に調べ, 異なる結晶化履歴により生じた β 型の結晶形態, 物性の差異およびそれらの要因の解明を図った.

第 1 章では、本研究の背景、関連する研究の紹介と本研究の目的について記した。

第 2 章では、本研究で用いた実験試料および実験方法について記した。

第 3 章では、 α および β' 型から β 型への固相転移に着目し、異なる多形から出発した際の結晶形態、熱力学的安定性、結晶化および多形転移に要する時間の違いを偏光顕微鏡観察および X 線回折測定 (XRD) により検証し、油脂の分別に最適な結晶化経路について考察した。 α および β' 型の異なる結晶から固相転移し、得られた多形はどちらも同じ β 型であった。しかし、 α 型から固相転移した β 型は α 型の結晶形態を維持したまま転移するのに対し、 β' 型から固相転移した β 型は新たに核形成した後に成長し、その結果結晶形態の変化を伴い転移することが明らかとなった。この差異は α および β' 型の構造の差異に起因する。さらに、LLL の β' 型の結晶化温度の上昇に伴い、核形成頻度が低下し、結晶サイズが大きくなることが明らかとなった。結晶化温度が一定の温度以上になると、 β' 型から β 型への多形転移が抑制されることから、熱力学的安定性が高い β' 型が結晶化することがわかった。また、 β' 型の結晶サイズにより、固相転移後の最終的な β 型の結晶サイズが決まることが明らかとなった。一方、 β' 型の固相転移の温度を上昇させると多形転移速度に影響するが、結晶形態への寄与は小さいことが示された。

以上の結果から、 β' 型の結晶を結晶化に要する時間と結晶サイズのバランスを鑑みて析出させ、析出後に昇温することで β 型への多形転移を促進し、結晶サイズを制御することで分離効率が高い結晶を得ることができる可能性が示された。また、脂肪酸鎖が長くなると、 β' 型の転移に必要な活性化エネルギーが大きくなることが示唆されたため、目的の脂肪酸鎖長によって最適な結晶化経路を選択する必要があることが示された。

第 4 章では、 α および β' 型から β 型への固相転移に着目し、異なる多形から出発した際の β 型の物性の違いについて示差走査熱量測定 (DSC) および XRD により検証し、その要因について考察した。 α および β' 型から固相転移した β 型(β_2^{α} および $\beta_2^{\beta'}$)は熱処理を加えることによって、それぞれ物性が異なる β_1^{α} および $\beta_1^{\beta'}$ に変化することがわかった。 β_2^{α} および $\beta_2^{\beta'}$ の副格子構造を示す広角側の回折ピークはブロードであったが、熱処理によって変化した β_1^{α} および $\beta_1^{\beta'}$ のピークはシャープで、より広角へと遷移した。このことは、格子間距離が短くなり、より密にパッキングしていることを示している。この構造変化の要因は、1 つの β 型の結晶性の向上によるものと複数の β 型の多形転移によるものが考えられる。また β_2^{α} および $\beta_2^{\beta'}$ 、 β_1^{α} および $\beta_1^{\beta'}$ は同様の副格子構造を有していることが明らかとなった。副格子構造における格子間距離は温度によっても可逆的に変化する。この遷移は熱処理による不可逆的な変化と類似しているため、副格子構造には可動性があることが考えられる。融点の順番は $\beta_2^{\alpha} < \beta_1^{\alpha} < \beta_2^{\beta'} < \beta_1^{\beta'}$ であった。熱処理によって融点が増加することが確認されたが、 $\beta_2^{\beta'}$ よりも熱処理を加えた β_1^{α} の融点が高いことから、結晶化履歴の違いが融点に反映されていることがわかった。

以上の結果から、結晶化経路(α ルートもしくは β' ルート)および熱処理の有無によって、異なる4つの β 型(β_2^{α} 、 β_1^{α} 、 $\beta_2^{\beta'}$ 、 $\beta_1^{\beta'}$)の物性について明らかにすることができた。これらの副格子構造や融点の違いはわずかではあるが、明確に異なっていた。これらの違いは結晶性の向上によるものであると考えられる。しかし、その過程は結晶性が低い β 型が熱処理によって結晶性が高い β 型へと変わること、もしくは、結晶性が低い β_2 型が多形転移によって結晶性が高い β_1 型へと変わるという2種類のプロセスが考えられる。

第 5 章では、 α および β' 型から β 型への固相転移における結晶化、多形転移および熱処理の経時的な挙動を放射光 X 線回折測定によるその場観察により検証し、構造変化について考察した。 β' ルートにおける $\beta_2^{\beta'}$ 型から $\beta_1^{\beta'}$ 型への構造変化の過程は $\beta_2^{\beta'}$ 由来のピークの減衰に伴う $\beta_1^{\beta'}$ 由来のピークの増進が確認された。この結果から、 $\beta_2^{\beta'}$ 型から $\beta_1^{\beta'}$ 型への構造変化は多形転移によるものと考えられる。しかし、その差は非常に小さく、最終的な副格子構造もほとんど同じである。一方、 α ルートにおける β_2^{α} 型から β_1^{α} 型への構造変化の過程は異なるピークの減衰や増進は見られず、結晶サイズの上昇や結晶性の向上によるものと考えられる。 α ルートにおける β_1^{α} 型は高い温度に長時間保持することで β' ルートにおける $\beta_1^{\beta'}$ 型と同等の熱力学的安定性をもつことから、異なる結晶化履歴であっても最終的には最安定の β 型へと変化することが考えられる。

以上の結果から、 α および β' ルートの結晶化履歴によって熱処理時の構造変化の挙動が異なることが明らかとなった。これまで、複数の β 型の存在を示すデータは得られていなかったが、 β' ルートにおける構造変化の過程において副格子構造が異なる β 型が共存していることが新たに確認された。しかし、 α ルートにおいては異なる β 型の共存は確認できなかった。そのため、結晶化履歴によって挙動が異なると考えられるが、2つの構造がほとんど変わらないため明確な共存が確認できなかった可能性も考えられる。また、結晶化履歴が異なっているにもかかわらず、最終的には最安定の β 型へと変化することが確認された。

最後に第6章にて本研究を総括した。

本研究の結果から、単一飽和脂肪酸型 TAG の結晶化および多形転移の挙動について、異なる結晶化履歴、 α および β' 型から β 型への固相転移に着目することによって、 β 型が示す結晶形態や物性の多様性の要因について明らかにすることができた。また、結晶化履歴によって結晶形態を制御できること、 α 物性が異なる β 型を作りわけることができること、 β 物性が異なる β 型には2つの異なる構造変化挙動が考えられることが新たに示された。

本研究の基礎的な知見は、複雑な TAG 組成を有するパーム油などの分別に産業的な応用可能性がある。また、油脂含有製品には油脂結晶が準安定な多形で存在することが多いため、結晶化履歴に着目することで製品の劣化に関する新たな知見が得られる可能性がある。本論文の結果が、より効率の高い油脂分別技術の開発や油脂含有製品の安定性向上の基礎となることを期待している。